

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001619

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-029982  
Filing date: 05 February 2004 (05.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/001619

01.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月 5日

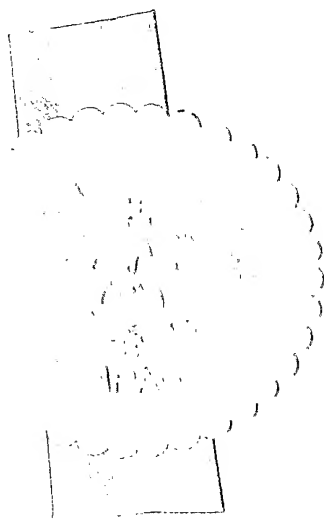
出願番号  
Application Number: 特願2004-029982

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 2 9 9 8 2

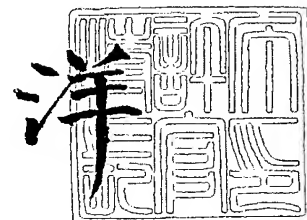
出願人  
Applicant(s): 太陽化学株式会社



2005年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3033453

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040205-07  
【提出日】 平成16年 2月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 寺本 華奈江  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 北畑 幸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 柳 正明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 南部 宏暢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 山崎 義樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000204181  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号  
    【氏名又は名称】 太陽化学株式会社  
    【代表者】 山崎 長宏  
    【電話番号】 0593(47)5413  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 055594  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

0. 8 ～ 2 0 n m の六方構造の細孔を有する多孔質シリカよりなることを特徴とする調湿材料。

【請求項 2】

消臭機能を併せ持つことを特徴とする、請求項 1 記載の調湿材料。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の調湿材料を含有することを特徴とする壁紙。

【書類名】明細書

【発明の名称】調湿材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、新しい調湿材料に関するものである。更に詳しくは、本発明は、0.8～20nmの六方構造の細孔を有する多孔質シリカを含有することを特徴とする新規な調湿材料及び、調湿機能と消臭機能を併せ持つ調湿材料に関するものである。

更には、調湿材料を含有する調湿複合体及び、それらを含有する壁紙に関するものである。

【背景技術】

【0002】

日本の湿潤温暖気候下に建設されている家屋は、特に、調湿の面で様々な問題点を抱えている。例えば、夏期の高温高湿度により蓄積する湿気が、壁、木材等の悪臭や細菌繁殖の原因となっている。また、冬季においての家屋内の湿度は低いが、住宅の高気密化と暖房器具の普及により、夜間の気温低下に伴う壁材内部の結露を誘発し、壁材の劣化を惹起する。このような湿気による細菌の繁殖や壁材の劣化による被害を未然に防ぐために、従来では、乾燥又は調湿に用いられているものとして、生石灰、塩化カルシウムならびにシリカゲル等の使用や、除湿器による室内の除湿、エアコン等の空調設備の利用が一般に行われている。また、このような問題を解決する手法として、例えば、吸湿材料として、特定組成を有する共重合体ケン化物と潮解性塩類を主成分としてそれに繊維状物質を加えてなる組成物（例えば、特許文献1参照。）や、吸放湿建材として、ゾノトライト系、アロフェン系及びゼオライト系建材（例えば、特許文献2参照。）等の開発が行われている。

【0003】

また、近年、国民の生活水準の向上や生活様式の変遷に伴い、一般家庭や公共空間において環境衛生上問題となる臭気の除去技術に対する関心が高まってきている。こうした問題に対して、社会及び産業界からのこれらの除去技術の開発に対して強い要請があり、十分な対応が要求されるようになってきている。従来、これらの問題を解決する手法として、例えば、セピオライト粉末を含有した吸着物質含有紙（例えば、特許文献3参照。）や、アルミニウム化合物含有シート状物質（例えば、特許文献4参照。）等の開発が行われている。

【0004】

しかし、上述の湿気防止乾燥剤は、いずれも除湿力が強く、除湿量や除湿速度を制御しにくい。また、吸湿有効期間は短く、一度飽和点に達すると吸湿機能は大幅に低下する欠点があり、繰り返しの使用は不可能である。こうした材料は、吸湿性にのみに優れているため、常時保水した状態にあり、微生物発生を促進するため不快臭を伴う傾向にある。ゼオライトは、吸湿性に優れているが、放湿性に劣るため、吸放湿材料として適しているとはいえず、微生物及び悪臭発生の温床となる可能性がある。除湿器による除湿は、エネルギー的に問題があると同時に、必要以上に環境中の湿度を低下させるため、健康に悪影響を及ぼす可能性がある。また、ゼオライト／セメント系建材（例えば、特許文献5参照。）やシリカゲル系吸放湿剤（例えば、特許文献6参照。）等の材料も開発されているが、その多くは、細孔径分布に注意を払っておらず、優れた調湿機能を有さないのと同時に固体酸点が少なく消臭機能を有していない。これを解消したものとして、珪質頁岩を利用した材料（例えば、特許文献7参照。）も提案されているが、塩基性ガスのみしか消臭できず、また、比表面積が小さいので単位重量あたりの吸水量が少なく、満足できるものではなかった。

【0005】

また、従来の消臭材料は、繊維状物質にアルミニウム化合物又はセピオライト等の吸着剤を混合して吸着性能を付与させたものであるが、環境衛生上問題となる臭気を除去する能力が極めて低く、実用的であるとはいえない。このように、従来技術では、調湿と消臭を同時に達成できる材料の開発は行われておらず、その性能も十分なものではなかった。

## 【0006】

一方、近年、シックハウス症候群や化学物質過敏症等が問題となっている。これらは、壁紙の貼付施工時に使用する接着剤や、建材の加工工程で使用する処理剤に由来するガス状化学物質等が原因と考えられている。また、住環境においては、タバコの煙や水廻りの微生物に由来する腐敗ガス等、様々な臭気ガスが発生する。このため、消臭機能のような、住環境を整える機能を有する壁紙の要求が非常に高まっている。

## 【0007】

【特許文献1】特公昭62-26813号公報（第1-3頁）

【特許文献2】特開平3-93662号公報（第1-4頁）

【特許文献3】特開昭53-6611号公報（第1-3頁）

【特許文献4】特開昭59-95931号公報（第1-5頁）

【特許文献5】特開平3-109244号公報（第1-8頁）

【特許文献6】特開平5-302781号公報（第1-5頁）

【特許文献7】特開2001-219059号公報（第1-7頁）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、幅広い用途の調湿機能を有する材料を提供することを目的とするものである。  
また、本発明は、自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有する多孔質材料を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、調湿機能と消臭機能を同時に有する新しい調湿材料を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、多孔質シリカが、調湿材料として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、幅広い用途の調湿機能を有する材料を提供することができ、該調湿材料は自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有するので、内装材として使用できる。更に、シックハウスの原因ともなる化学物質を吸着する機能もあるため、その効果は大である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明における、多孔質シリカとは、0.8~20nmの六方構造の多孔質構造を持つケイ素酸化物を主成分とする物質である。

本発明における多孔質シリカの平均細孔径は、0.8~20nmであれば良いが、更に好ましくは1~10nmであり、最も好ましくは2~5nmである。

本発明における多孔質シリカの平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは50nm~100 $\mu$ m、更に好ましくは50nm~10 $\mu$ mであり、更に好ましくは50nm~500nmであり、最も好ましくは50nm~300nmである。

本発明における多孔質シリカの比表面積は、特に限定されるものではないが、好ましくは400m<sup>2</sup>/g~1500m<sup>2</sup>/gであり、更に好ましくは600m<sup>2</sup>/g~1200m<sup>2</sup>/gである。

本発明における多孔質シリカの細孔容量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、0.1cm<sup>3</sup>/g~3.0cm<sup>3</sup>/gであるようにコントロールされたものが良く、更に好ましくは、0.2cm<sup>3</sup>/g~2.0cm<sup>3</sup>/gであるようにコントロールされたものが良い。

## 【0012】

本発明における細孔の形状はX線回折等により確認することができ、平均粒子径はレーザー回折法又は、動的光散乱法により測定することができる。また、平均細孔径及び、比表面積、細孔容量は公知のBET法による窒素吸着等温線等から求めることができる。

#### 【0013】

本発明における多孔質シリカの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

#### 【0014】

有機原料と無機原料の混合法は、特に限定されるものではないが、無機原料に重量比で2倍以上のイオン交換水を添加後、40℃～80℃で1時間以上攪拌した後に、有機原料を添加することが好ましい。

#### 【0015】

有機原料と無機原料との混合比は特に限定されるものではないが、有機原料：無機原料の比は好ましくは重量比で1：0.1～1：5、更に好ましくは1：0.1～1：3である。

#### 【0016】

有機原料と無機原料を反応させる際のpH条件は特に限定されるものではないが、好ましくはpH1以上で1時間以上攪拌し、pHを8.0～9.0とした後、1時間以上混合反応させることが好ましい。

#### 【0017】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩等の珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ジ珪酸ナトリウム結晶 ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト ( $\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト ( $\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 等が挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス（珪酸ソーダ）、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケート等のシリコンアルコキシド等が挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、シリカと金属酸化物等が挙げられ、例示した珪素を含有する物質は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0018】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤、高分子ポリマー等が挙げられ、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0019】

陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメ

チルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル（炭素数 8～22）トリメチルアンモニウム塩が好ましい。

#### 【0020】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩等が好ましく、これは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

#### 【0021】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等が好ましく、これらは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

#### 【0022】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン 2 級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型のものが好ましく、これは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

#### 【0023】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えばシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）等の酸化珪素を使用する場合は、カネマイト等の層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラス等の非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

#### 【0024】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼン等の比較的疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。

#### 【0025】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されるものではないが、水、アルコール等が挙げられる。

#### 【0026】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水等により洗浄、乾燥した後、400℃～600℃で焼成する方法や、有機溶媒等により抽出する方法が挙げられる。

#### 【0027】

本発明における多孔質物質は、アミノ基含有珪素化合物を結合担持させることが好ましい。

#### 【0028】

アミノ基含有珪素化合物としては、特に限定するものではないが、1 個以上のアミノ基



と、多孔質物質表面の水酸基との結合に供される 1 個の結合官能基とを備えたもの、例えば (3-アミノプロピル) メチルエトキシシランの他、2 個以上のアミノ基を備える B i s (3-アミノプロピル) メチルエトキシシランや T r i s (3-アミノプロピル) エトキシシラン等が用いられる。

アミノ基含有珪素化合物の結合担持方法としては特に限定されるものではないが、例えば、水等に分散混合し、担持させ、更に必要に応じて乾燥すれば良い。

#### 【0029】

使用する界面活性剤は、特に限定するものではないが、一般に使用できるものであれば良く、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチン及び酵素分解レシチン等より選ばれる少なくとも 1 種を使用することができ、重合度 3 以上のポリグリセリンを 70% 以上含むポリグリセリン脂肪酸エステルを少なくとも 1 種使用することが好ましい。

#### 【0030】

本発明の多孔質シリカは、公知の方法で粉碎して用いることができる。この場合、例えば、その粒径を 50 nm ~ 100  $\mu$ m 程度に揃えた粉末状態で使用しても良い。

更に、他のセラミックス原料及び／又はフィラー等を複合化して調湿複合体を製造することができる。

セラミックス原料としては、例えば、カオリナイト、アルミナスラッジ、ベントナイト、セピオライト、ゼオライト、アロフェン（鹿沼土）、クリストバル岩等が挙げられ、また、フィラーとしては、例えば、タルク、パイロフィライト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、パリゴルスカイト、ガラス繊維、炭素繊維、木質パルプ等が挙げられる。その他、芳香剤、安定剤、界面活性剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、防かび剤、光触媒等、適宜の材料を配合することができる。

これらを複合化する方法としては、例えば、水又は有機溶媒に懸濁して混練する方法や、乾式混合等により、混合し、複合化する方法が挙げられる。

前記調湿材料を水又は有機溶媒に懸濁し、この懸濁液に、紙、樹脂、繊維、セラミックス原料等を添加、混練して利用することが可能である。また、上記懸濁液の溶媒を除去、乾燥し、ペレット、シート状等の固体状態にして使用することもできる。

#### 【0031】

以上のように、本発明においては、多孔質シリカを単独で使用するか、あるいは当該粉砕物を任意の形状に成形することにより得られる適宜の形態の調湿材料が基本的な構成として採用されるが、使用目的に応じて、調湿材料に適宜他の材料を配合し複合化したり、任意の形状に成形したりすることが可能である。本願発明の調湿材料の特性は、基本的には、これらの粉砕物、複合体、成形体からなる調湿材料のいずれにおいてもほぼ同様の特性が得られる。

#### 【0032】

本発明の調湿材料又はそれを含有する調湿材料複合体、成形体の用途としては、特に限定するものではないが、例えば、内装材や内装材用の塗料、コーティング材として使用できる。

内装材としては、壁紙、タイル、煉瓦、木板、樹脂板、畳等の天井、内壁、床等室内面を構成し得る部材の他、カーテン、ブラインド、ロールスクリーン、絨毯、後付けタイル、衝立て等の室内面に沿って、あるいは室内空間を仕切るように設けられる部材、また、陶磁器、樹脂、木材等よりなる置物や家具等室内に設置される部材等が挙げられ、好ましくは壁紙である。

#### 【0033】

これら内装材の製造方法は、公知の方法が使用可能であり、その製造中のどの時点で添加してもよい。

調湿材料を含むスラリーを作製しておき、例えば、不織布や織布、ガラス繊維シート、金属繊維・ガラス繊維複合シート、難燃裏打紙、不燃紙等の紙類、多孔質シート、合成樹

脂シート、石膏ボード、パーティクルボード、セラミックパネル、サイディングパネル、ケイ酸カルシウム板コンクリート板、ウレタンフォーム、無機質内装下地材等の基材に塗布して乾燥させるか、またはスラリー中に基材を浸漬したのち引き上げて乾燥させればよい。さらには、上記調湿材料を含むスラリーをパルプ等とともに抄紙して、調湿材料をその内部に漉き込んでよい。

樹脂に添加する場合、例えば、モノマーあるいはプレポリマーの段階で添加してそのまま重合に供することもできる。

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

細孔の形状は全自動X線回折装置（RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製）により測定を行った。

平均細孔径、比表面積、吸着容量は公知のBET法による窒素吸着等温線から求めた。

平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置（HELOS & RODOS SYMPA TEC社製）により測定した。

#### 【実施例】

##### 【0034】

実施例1. 多孔質シリカ（調湿材料）の製造例1

日本化学工業株式会社製の粉末珪酸ソーダ（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ）50g、界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド〔 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 〕の0.1M溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカAを得た。

得られた多孔質シリカAは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均粒子径は380nm、平均細孔径は2.7nm、比表面積は941m<sup>2</sup>/g、細孔容量は、1.13cm<sup>3</sup>/gであった。

##### 【0035】

試験例1. 水分呼吸性の測定

図1に上記で得られた多孔質シリカAの水分呼吸性を測定した結果を示した。

これは、相対湿度20%の雰囲気下であらかじめ乾燥させたサンプルを95%の相対湿度雰囲気下に置いて重量変化を記録し、平衡状態になった時点で（95%の相対湿度雰囲気下に置いてから100時間後）、再び20%の相対湿度雰囲気下に移して、重量変化を記録した結果をグラフにしたものである。比較のため、粒状充填材として通常用いられるシリカゲル、ゼオライトの水分呼吸性を併記した。それらに比べ、多孔質シリカは高い水分呼吸性を有していることがわかる。

##### 【0036】

実施例2. 多孔質シリカ（調湿材料）の製造例2

日本化学工業株式会社製の粉末珪酸ソーダ（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ）を700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。この結晶50gを500mlのイオン交換水に分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50g（乾燥物換算）を得た。

このカネマイトを乾燥することなく、乾燥物換算で50gの湿潤カネマイトを界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1M溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH8.5に下げた。それから更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シ

リカBを得た。

得られた多孔質シリカBは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均粒子径は350 nm、平均細孔径は2.9 nm、比表面積は932 m<sup>2</sup>/g、細孔容量は、1.09 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0037】

実施例3. 多孔質シリカ（調湿材料）の製造例3

ポリエチレングリコール2 g、イオン交換水15 g、2 N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン（TEOS）4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカCを得た。

得られた多孔質シリカCは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均粒子径は300 nm、平均細孔径は2.8 nm、比表面積は928 m<sup>2</sup>/g、細孔容量は、1.02 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0038】

実施例4. 多孔質シリカ（調湿材料）の製造例4

塩化N, N, N-トリメチルー1-ヘキサデシルアンモニウム29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル（CTMA）溶液100 gを、テトラメチルアンモニウム（TMA）シリケート（シリカ10%）水溶液100 gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結生水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02 μmの沈降性水和シリカであるハイシル（HiSil）25 gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。

得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカDを得た。

得られた多孔質シリカDは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均粒子径は1.1 μm、平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m<sup>2</sup>/g、細孔容量は、1.15 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0039】

実施例5. 多孔質シリカ（調湿材料）の製造例5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2 g、イオン交換水15 g、2 N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン（TEOS）4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカEを得た。

得られた多孔質シリカEは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均粒子径は5.1 μm、平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m<sup>2</sup>/g、細孔容量は、1.15 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0040】

実施例6. 調湿紙の製造例

NBKPパルプ：NBSPパルプ：実施例1で得られた調湿材料（多孔質シリカA）＝1：1：1（重量比）の割合の混合物と、適量の水、さらに結合剤としてポリアクリルアミド0.5重量%とPVA5重量%をパルプ解離機に入れ、混合分散させてスラリー状にした。スラリー状の懸濁液を湿式抄紙により抄紙し、乾燥後、60 g/m<sup>2</sup>の調湿紙を得た。

#### 【0041】

実施例7. 壁紙の製造例

75 g/m<sup>2</sup>の原紙（裏打ち紙）を用い、実施例1で得られた調湿材料（多孔質シリカA）300 g、ポリ塩化ビニル300 g、可塑剤（ジオクチルフタレート）150 g、発

泡剤（アゾジカルボンアミド）30 g、酸化チタン60 gを混練した樹脂を乾燥後の塗布量が300 g/m<sup>2</sup>となるようにリップコートにてコーティングし、本発明の壁紙を作製した。

#### 【0042】

試験例2. アンモニアおよびアセトアルデヒドの吸着試験

5リットルのテドラパックに3リットルの気体を入れ、その中に実施例1で得られた調湿材料（多孔質シリカA）0.1 g又は、実施例6, 7で得られた調湿紙又は壁紙を10 cm×10 cmに切った試料を入れたのち、この容器内にアンモニアおよびアセトアルデヒドをそれぞれ注入した。両成分の濃度は、ガス検知管〔ガステック社製のNo. 3 Lおよび9 2 M〕を用いて測定したところ、アンモニアが60 ppm、アセトアルデヒドが70 ppmであった。そしてつぎに、23℃の状態、攪拌用のファンを回して密閉容器内の空気を攪拌しながら、注入から10分経過後、および30分経過後の容器内における、アンモニアおよびアセトアルデヒドの濃度（ppm）を、上記ガス検知管を用いて測定した。結果を、比較のため、市販のゼオライト0.1 gを入れた場合及び、対照として、サンプルの調湿材料を密閉容器中に入れなかった場合の結果とあわせて表1に示す。

#### 【0043】

【表1】

	アンモニア (ppm)		アセトアルデヒド (ppm)	
	10分後	30分後	10分後	30分後
実施例1. 調湿材料	15	5	25	15
実施例6. 調湿紙	15	10	30	25
実施例7. 壁紙	15	10	30	25
比較例. ゼオライト	50	45	65	60
対照例. 試料なし	60	60	70	70

#### 【0044】

この試験結果より、本願発明の調湿材料及びその使用品は、悪臭の原因となるアンモニアやシックハウス症候群の原因となるアセトアルデヒドに対し、優れた吸着能を示すことがわかった。

【産業上の利用可能性】

#### 【0045】

本発明によれば、優れた調湿機能を有する材料を提供することができる。

該調湿材料は自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有するので、内装材として使用できる。更に、シックハウスの原因ともなる化学物質を吸着する機能もあるため、特に、壁紙等を使用するとその効果は大である。

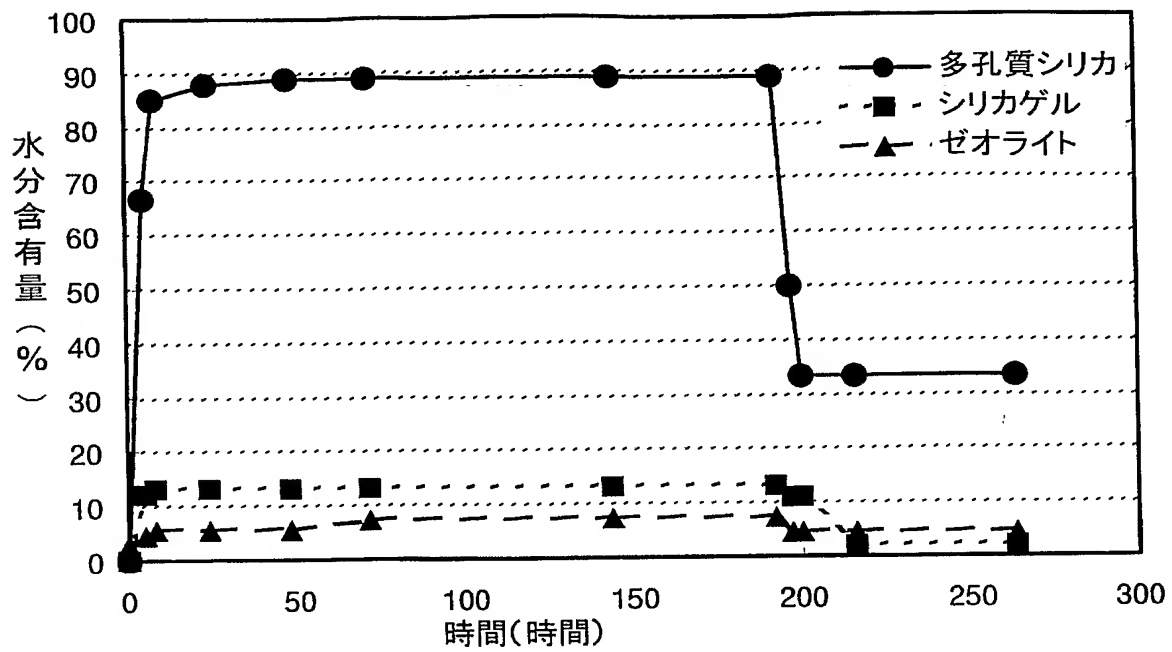
【図面の簡単な説明】

#### 【0046】

【図1】 多孔質シリカAの水分呼吸性を測定した結果のグラフである

【書類名】 図面

【図 1】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 日本の湿潤温暖気候下に建設されている家屋は、特に、調湿の面で様々な問題点を抱えている。例えば、夏期の高温高湿度により蓄積する湿気が、壁、木材等の悪臭や細菌繁殖の原因となっている。また、冬季においての家屋内の湿度は低いが、住宅の高気密化と暖房器具の普及により、夜間の気温低下に伴う壁材内部の結露を誘発し、壁材の劣化を惹起する。本発明は、幅広い用途の調湿機能を有する材料を提供することを目的とするものである。また、本発明は、自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有する多孔質材料を提供することを目的とするものである。

**【解決手段】** 多孔質シリカを含有させることで本課題を解決する。

**【選択図】** 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 4 1 8 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号

氏 名

太陽化学株式会社